



Studies on Photochemical Behavior of Stilbene Derivatives and Effect of Surrounding Environment

著者	SAKURAI Hiroya
発行年	2018
その他のタイトル	スチルベン誘導体の光化学における周辺環境の効果
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2017
報告番号	12102甲第8465号
URL	http://hdl.handle.net/2241/00152896

氏 名	櫻井 弘哉			
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)			
学 位 記 番 号	博 甲 第 8465 号			
学 位 授 与 年 月 日	平成 30年 3月 23日			
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当			
審 査 研 究 科	数理解物質科学研究科			
学 位 論 文 題 目	Studies on Photochemical Behavior of Stilbene Derivatives and Effect of Surrounding Environment (スチルベン誘導体の光化学における周辺環境の効果)			
主 査	筑波大学教授	理学博士	新井達郎	
副 査	筑波大学教授	理学博士	守橋健二	
副 査	筑波大学教授	博士(理学)	石橋孝章	
副 査	筑波大学教授	工学博士	中谷清治	

論 文 の 要 旨

審査対象論文は、周辺環境の効果を用いた光異性化反応制御と光反応のメカニズムの解明を検討したものである。特に、芳香族オレフィンのシクロデキストリン内部環境による光化学的挙動の制御、スチルベン誘導体をコアにしたベンジルエーテル dendritic 構造の様々な分子環境における光異性化制御などを研究したものである。

第1章では、研究の意義を中心に記述している。第2章では、分子内に2つのC=C二重結合を有する芳香族オレフィンの光異性化挙動として、複数の光異性化部位に対する周辺環境の効果を調べるために合成したモデル化合物の光化学的挙動について詳細に研究した結果が述べられている。すなわち、2つのスチルベン骨格を直接連結した構造を持つジスチルビフェニル (DSBP) を合成し、その光異性化挙動を検討した結果、DSBP は分子全体に共役が拡張していることから、スチルベンとは異なる励起エネルギーを持ち、励起状態の挙動や反応ダイナミクスが大きく変化することを明らかにしたものである。また、連結位置をパラ位 (pDSBP)、メタ位 (mDSBP) に変化したことによる光反応性の違いを検討している。pDSBP の *trans,trans* 体は光異性化を起こさず、ほぼ定量的に蛍光を与えたが mDSBP の *trans,trans* 体は *cis,trans* 体との間で相互に光異性化を起こし、それが、励起エネルギーの相違によるポテンシャルエネルギー曲面の違いと関係することを推定している。

第3章では、水溶性 dendritic 内部環境において誘起される光異性化反応の研究結果が述べられている。すなわち、2章で述べた pDSBP をコアに有する dendritic を合成し、水中において *trans,trans* 体から *cis,trans* 体への光異性化が誘起された結果について述べている。2章で検討したよう

に pDSBP は THF 中の光照射で *cis,trans* 体から *trans,trans* 体へ一方向異性化を示し、*trans,trans* 体は高い光安定性を示した。しかし、*trans,trans*-pDSBP のメタ位に4つのベンジルエーテルデンドロンを置換したデンドリマーで、表面官能基としてメチルエステルを置換した脂溶性デンドリマー(pGn)とカルボキシル基を置換した水溶性デンドリマー(w-pGn)の *trans,trans* 体を合成し、光化学的挙動を検討した結果、水溶性デンドリマー(w-pGn)の *trans,trans* 体は水中で、*cis,trans* 体に光異性化を起こすことを明らかにして、周辺環境の効果により、起こらなかった光反応を起こすことができることを見出したことが述べられている。

第4章は、分子内の2つの異性化部位に対する周辺環境の効果を研究したものであり、特に、シクロデキストリン内部環境における光異性化挙動について検討するために、 γ -CD に mDSBP を取り込ませて各種測定を行ったものである。包摂錯体を単離して DMSO- d_6 に溶解させて、 ^1H NMR を測定したところ、およそ mDSBP: γ -CD = 1:2 で包摂錯体を生成したことを述べている。包摂錯体を蒸留水に溶解し、260 nm の光照射を行って光定常状態に達したところで処理し、ゲスト分子を HPLC により分析したところ、mDSBP の *cis,cis* 体の生成を確認しており、通常の溶液中では起こらない方向への異性化を観測したことが述べられている。

第5章は、両親媒性置換基を有するスチルベンデンドリマーの合成と溶媒による溶解状態・光反応性の変化について、4つの世代の分子量の異なる両親媒性デンドリマーを合成・単離して研究を行ったものである。低世代のデンドリマーでは、光異性化と光二量化を観測した結果が述べられているが、高世代では、光異性化のみが進行し、デンドリマー周辺の効果により光反応性が異なることが述べられている。

第6章では、ポリフェニレンデンドロンを有する両親媒性スチルベンデンドリマーの光異性化反応に対するデンドリマー効果と集合体形成の光制御の検討をした結果が述べられている。5章で述べたデンドリマーの一部をポリフェニレンにすることで、両親媒性に加えて剛直性を併せ持つデンドリマーを合成したものである。本章では、ポリフェニレンデンドロンの世代によるデンドリマー効果や溶解状態の違い、水中における分子集合状態の光による制御について検討した結果が述べられており、特に、第2世代デンドリマーなどで観測された蛍光量子収率の減少、および異性化量子収率の増大は分子収縮によるスチルベンコアの平面性の低下によるものと述べられている。

本博士論文では、スチルベン骨格をベースとしたいくつかの分子について C=C 二重結合の光異性化反応、反応部位の周辺環境の効果、デンドリマーの溶解状態などについて述べている。デンドリマーやシクロデキストリンなどの内部環境を用いることで、C=C 二重結合の光反応性、効率、定常状態比を変化させ、通常の条件下では起こらない光異性化反応の観測などいくつかの新しい知見が述べられている。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

本博士論文では、スチルベン骨格を持ついくつかの分子について、C=C 二重結合の光異性化反応や蛍光挙動に対する反応部位の周辺環境の効果、デンドリマーの溶解状態などについて研究を行った。そのための試料として、各種化合物を合成単離して、高度に精製した化合物を試料として使用して実験を行った。光異性化実験や蛍光・吸収スペクトルの測定実験などを精密に行い、十分な実験結果を得て議論を行っている。その結果、デンドリマーやシクロデキストリンなどの内部環境を用いることで、C=C 二重

結合の光反応性、反応や蛍光の効率、光定常状態の異性体比を変化させ、通常の条件下では起こらない光異性化反応を観測するなどいくつかの新しい知見を得た。*cis-trans* 光異性化による構造変化は液晶、磁性などの機能材料のみならず、バイオロジーやフォトメカニカル変換材料など広い分野への展開が進められており、光異性化制御の発展によりそれらのさらなる機能化が期待される。これらの結果は、光応答性分子の高速光反応のコントロールと蛍光特性の制御の指針となる重要な結果であるとして評価された。さらに、周辺環境により、反応の起こりやすさを制御できることは、光反応性分子全般の励起状態の挙動の制御方法の理解につながる研究として評価された。

〔最終試験結果〕

平成 30 年 2 月 8 日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。